

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP2004/003087
Rec'd PCT/PTO 26 SEP 2005 27.07.04



EPO - DG 1

27.07.2004

(77)

EP04/3087

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

RECEIVED	AUG
18 MAR 2004	
WIPO	PCT

Aktenzeichen: 103 14 102.2

Anmelddetag: 27. März 2003

Anmelder/Inhaber: Covion Organic Semiconductors GmbH,
65929 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von hochreinen
Organo-Iridium-Verbindungen

IPC: C 07 F 15/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schmidt

Schmidt C.

A 9161
03/00
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Zum anderen muß der effiziente chemisch-synthetische Zugang zu den entsprechenden, hochreinen Organo-Iridium-Verbindungen gegeben sein. Dies ist insbesondere unter Berücksichtigung des Iridiumpreises von maßgebender Bedeutung für die wirtschaftliche Nutzung der genannten Verbindungsklasse.

In der Literatur sind mehrere Verfahren zur Darstellung von tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen beschrieben worden. Die allgemeinen Zugangswege, die durch diese erreichten Ausbeuten und ihre Nachteile sind im folgenden kurz am Grundkörper der genannten Verbindungsklasse, dem fac-Tris[2-(2-pyridinyl)- κ N]phenyl- κ C]-iridium(III), dargelegt.

Ausgehend von hydratisiertem Iridium(III)-chlorid und 2-Phenylpyridin wurde fac-Tris[2-(2-pyridinyl)- κ N]phenyl- κ C]-iridium(III), nach aufwendigen chromatographischen Reinigungsverfahren, in etwa 10%iger Ausbeute erhalten [K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 1431-1432].

K. Dedeian et al. beschreiben ein Verfahren ausgehend von Iridium(III)-acetylacetonat und 2-Phenylpyridin nach dem fac-Tris[2-(2-pyridinyl)- κ N]phenyl- κ C]-iridium(III) in 45%iger Ausbeute erhalten wurde. Analog zum oben genannten Verfahren muß auch bei diesem Verfahren das Produkt durch chromatographische Verfahren von Verunreinigungen befreit werden, wobei hier - bedingt durch das Löslichkeitsverhalten - halogenierte Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen [K. Dedeian, P.-I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts Inorg. Chem., 1991, 30, 1685-1687].

In einem dritten bekannten Verfahren wird Di- μ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl)- κ N]phenyl- κ C]-iridium(III), welches zunächst in ca. 72%-iger Ausbeute aus hydratisiertem Iridium(III)-chlorid und 2-Phenylpyridin dargestellt werden muß [S. Spouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647], als Edukt verwendet. Diese wird dann mit 2-Phenylpyridin und zweifach molaren Mengen an Silber-trifluormethansulfonat bezogen auf das Di-

COVION Optoelectronics GmbH

Co3003

KD

Beschreibung

5 Verfahren zur Herstellung von hochreinen Organo-Iridium-Verbindungen

Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d⁸-Metalle -

werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als farbgebende Komponenten finden.

Bei den auf rein organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektronikröhrenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus siehe:

US 4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) bzw. auch Polymeren Lichtemittierenden-Dioden (PLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer bzw. ein Rasierer der Firma Philips, das ein PLED-Display, enthält. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt zum einen stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung

30

Konzentration an Iridium-Edukt	0.03 mol/L	0.02 mol/L	0.02 mol/L	0.1 mol/L
Molare Verhältnis von Iridium-Edukt zu 2-Phenylpyridin	1 : 4	1 : 6.3	1 : 15	1 : 10
Reaktionszeit	24 h	10 h	10 h	24 h
Ausbeute	ca. 10 % als Nebenprodukt von $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]$	45 %	39.3 - 44.0 %	75 %
Reinheit nach HPLC	Keine Angabe	Keine Angabe	94.0 - 96.0 %	Keine Angabe >99.9 %

Tabelle 1 Literaturvergleich von bekannten Darstellungsverfahren.

Zitat 1: K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 1431 - 1432.

S. Spause, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647 - 6653.

Zitat 2: K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts
Inorg. Chem., 1991, 30, 1685-1687.

Zitat 3: M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Gädel
Inorg. Chem., 1994, 33, 545-550.

) Zitat 4 P. Stößel, et al., WO 02/060910

Aus diesem Überblick ist einfach zu entnehmen, dass das Verfahren gemäß Zitat 4 den anderen bekannten Verfahren deutlich überlegen ist. Jedoch ergibt sich dabei das oben geschilderte Problem der schlechten Ausbeute bzw. der teilweise auftretenden Nicht-Reproduzierbarkeit bzw. Probleme bei Übergang zu anderen Liganden.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass ein Verfahren – wie es weiter unten beschrieben ist – ausgehend von Ir-Komplexen bzw. Mischungen derartiger Komplexe, welche zwar Acetylacetonat- bzw. Diketonat-Liganden besitzen, welche aber nicht die hohe Symmetrie des Iridium(III)acetylacetonat aufweisen, deutlich bessere Ausbeuten bzw. kürzere Reaktionszeiten aufweisen, als das Verfahren gemäß Zitat 4. Außerdem konnten damit v. a. die geschilderten "unerklärlichen"

chlorotetrakis(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C₁₀-iridium(III)) umgesetzt. Nach chromatographischer Aufreinigung erhalten die Autoren Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C₁₀-iridium(III)] in 75%iger Ausbeute [M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Gädel Inorg. Chem., 1994, 33, 545-550]. Neben der chromatographischen Aufreinigung, die wiederum mit Hilfe von halogenierten Kohlenwasserstoffen erfolgt, ist die Verwendung von zweifach molaren Mengen an Silber-trifluormethansulfonat bezogen auf das Di- μ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C₁₀-iridium(III)] nachteilig.

- 5 Das bis dato beste Verfahren wurde von P. Stößel et al., WO 02/060910 beschrieben. Dieses Verfahren, bestehend aus der Umsetzung von Iridium(III)acetylacetonat bzw. eines ähnlichen 1,3-Diketo-chelat-Komplexes, mit einer entsprechenden Pyridin-aryl- oder -heteroaryl-Verbindung in Gegenwart eines dipolar protischen Lösungsmittels unter starkem Erhitzen für längere Zeit (> 20 h), ergibt sehr gute Ausbeuten (bis zu 96%) und ebenfalls sehr gute Reinheiten (>99.9%). Die Beschreibung in dieser Offenbarung ist sehr gut; bei Wiederholungsversuchen konnten die entsprechenden Angaben auch reproduziert werden; es fiel jedoch auf, dass in unregelmäßigen Abständen bzw. bei anderen Liganden die Synthese teilweise schlechter und unter Umständen gar nicht mehr funktionierte. Die Ursache hierfür war lange unbekannt.

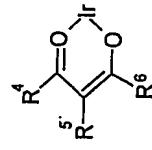
In der nachfolgend aufgeführten Tabelle sind diese Literaturangaben zur besseren Übersicht gegenübergestellt, inklusive des in Beispiel 1 durchgeführten Vergleichsexperiments.

	Zitat 1	Zitat 2	Zitat 3	Zitat 4
Edukte	IrCl_3 2-Phenylpyridin	$\text{Ir}(\text{facac})_3$ 2-Phenylpyridin	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ 2-Phenylpyridin AgO_3SCF_3	Beispiel 2
Lösungsmittel	2-Ethoxyethanol / Wasser	Ethyleneglykol	Keines	Ethyleneglykol
Temperatur	—	196° - 198°C	196°C	110°C Rückfluss

R¹ und R²

sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatisches

aromatischer Kohlenwasserstoffest mit 1 bis 20 C-Atomen, gekennzeichnet durch den Einsatz eines Iridium(III)-haltigen Eduktes, das mindestens eine Diketonat-Struktureinheit der Formel (I) enthält,



5

Formel (I)

worin

R⁴

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹, oder -CONR²-, -CO-O-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen, oder ein Alkoholat OR¹,

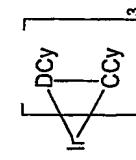
sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹, oder -CONR²-, -CO-O-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen,

ausgenommen homoleptische Diketonat-Komplexe der Formel (II) und Verbindungen der Formel (II) die zwei Liganden der Formel (III) enthalten,

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung homoleptischer Ir(III) Komplexe der Formel (I),

5



Formel (I)

worin

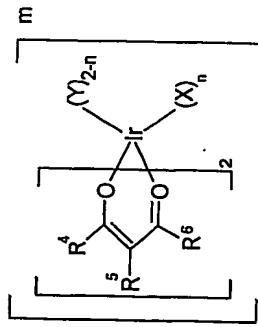
CyD

ist eine zyklische Gruppe, die mindestens ein Donatoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält über welches die zyklische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen kann. Die Gruppen CyD und CyC sind über eine kovalente Bindung mit einander verbunden.

ist eine zyklische Gruppe die ein Kohlenstoffatom enthält über welches die zyklischen Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen kann;

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹, oder -CONR²-, -CO-O-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

Weitere erfindungsgemäße Iridium(III)-haltige Edukte sind dadurch
dargestellt, dass sie eine Struktur gemäß der Formel (V) enthalten,



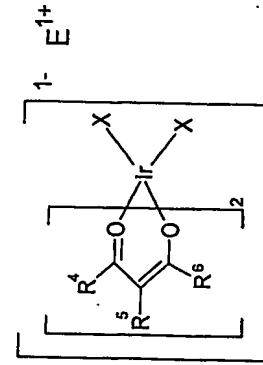
Formel(V)

wobei das Iridiummetall 6-fach koordiniert ist von den vier Sauerstoffatomen der Diketonat-Liganden und zwei einzähligen Liganden, die entweder anionisch (X) oder neutral (Y) sein können. Die einzähnigen Liganden können *cis* oder *trans* zueinander stehen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Iridium(III)-haltige Edukte enthalten eine Verbindung gemäß der Formel (V) wobei X ein Chlorid-, Bromid-, Iodid - Anion ist.

Besonders bevorzugte Iridium(III)-haltige Edukte enthalten eine Verbindung der Formel (XI)

Formel (XI)



Formel (XI)

wobei R⁴, R⁵, R⁶ die unter Formel (I) und (II) angegebenen Bedeutungen haben und X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Cl⁻, Br⁻, I⁻ Anion ist und E ein Alkaliaktion, Ammonium- oder Phosphoniumion ist.

Formel(III)

wobei die Reste CyC und CyD in Formel (III) die unter Formel (I) genannte Bedeutungen haben,

5

mit einer Verbindung der Formel (IV)



Formel(IV)



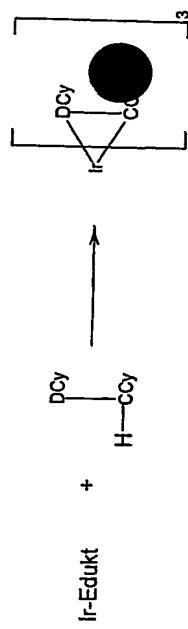
Formel(V)

worin die Reste CyD und CyC die unter Formel (I) genannten Bedeutungen haben.

Das bei der Umsetzung entstehende Diketon wird mittel bekannter Methoden abgetrennt und die Zielverbindung isoliert.

10

Das erfundungsgemäße Verfahren wird durch das Schema 1 erläutert.
Schema 1:



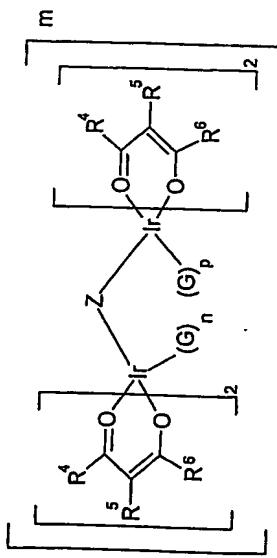
Formel (IV)

Formel (I)

20

worin R^4 , R^5 , R^6 die unter Formel (II) angegebenen Bedeutungen haben und der Ligand Z, statt wie in Formel (VI) chelatisierend, überbrückend gebunden ist, so dass mehrere Iridium-Metallatome, die zugleich von zwei Diketonat-Liganden koordiniert werden, zu oligomer- ($\sigma \geq 2$) und polymerartigen Strukturen (σ bis zu 100000) verbunden werden. Je nach Wahl zwischen neutralen, monoanionischen und dianionischen zweizähnigen Liganden Z, sowie zwischen neutralen und monoanionischen einzähnigen Liganden als Endgruppen G, ergeben sich Strukturen, die mehrfach positiv oder negativ geladen sind.

- 5 10 Ebenfalls bevorzugt sind erfundungsgemäß Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formmel (VIII) enthalten



Formel (VIII)

Worin der zweizähnige überbrückend gebundene Ligand Z, der neutral (Z^0), monoanionisch (Z^-) oder dianionisch (Z^{2-}) sein kann, zwei Iridium-Metallatome verbindet, die bereits von zwei chelatisierend gebundenen Diketonat-Liganden koordiniert werden und jeweils noch an einen einzähnigen neutralen oder anionischen Liganden (G) gebunden sein können.
Durch geeignete Wahl der Liganden Z und G ergeben sich Strukturen gemäß der Formel (VIII), die ein- oder zweifach negativ, wie auch ein- oder zweifach positiv oder neutral sein können. Der zweizähnige Ligand Z und der einzähnige Ligand G können cis oder trans zueinander am Iridium-Metall gebunden sein.

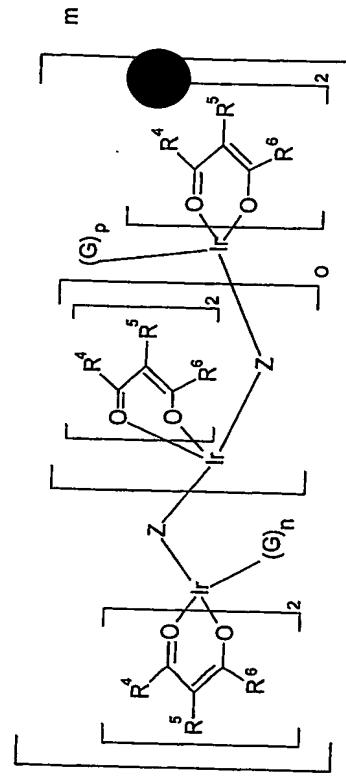
15

5

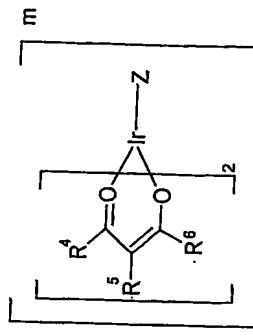
Formel (VI)

wobei R^4 , R^5 , R^6 die unter Formel (II) angegebenen Bedeutungen haben und wobei Z als ein zweizähniger Ligand, chelatisierend am Iridium gebunden ist, und entweder ein neutraler Ligand Z^0 wie z. B. Bipyridin ist oder ein monanionischer zweizähniger Ligand Z^1 wie z. B. Picolinat, oder ein dianionischer gebundener Ligand Z^{2-} wie z.B. Oxalat ist.

Ebenfalls bevorzugt sind erfundungsgemäß Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (VII) enthalten.



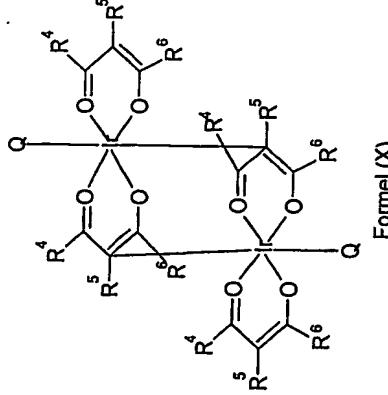
Formel (VII)



Formel (VI)

Ebenfalls bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die eine Struktur der Formel (V) enthalten.

Darüberhinaus sind ebenfalls bevorzugte erfindungsgemäß Iridium(III)-haltige Edukte die Strukturen gemäß der Formel (X) enthalten.



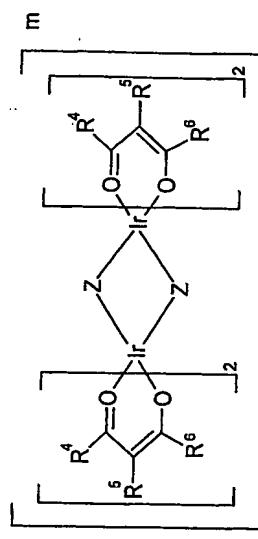
Wobei Q in diesem Iridium(III)-haltigen Edukten gemäß der Formel (X) ein monoanionischer einzähniger Ligand X ist.

Besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (X) enthalten, wobei Q ein Chlorid-, Bromid- oder Iodid-Ion ist oder ein Diketonat, das über das Kohlenstoffatom zwischen den beiden Keto-Kohlenstoffatomen an das Metall gebunden ist.

Besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (V), (VII), (VIII) und/oder (IX) enthalten und worin X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monovalentes Anion wie OH⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, CN⁻, SH⁻, SeH⁻, Alkoholat, Nitrat, Carboxylat der Formel R¹COO⁻, Cyclopentadienid (C₅H₅)⁻ oder Hydrid (H⁻) ist.

Ebenfalls besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (V), (VII) und/oder (VIII) enthalten und worin Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein neutraler einzähniger Ligand wie H₂O, H₂S, ein Dialkylsulfid der Formel (R¹)₂S, ein Dialkylsulfoxid (R¹)₂SO, NH₃, ein Amin der Formel N(R¹)₃,

Bevorzugt sind erfindungsgemäß Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (IX) enthalten.



Die zweizähnigen Liganden Z sind über zwei Iridium-Metallatome überbrückend gebunden. Das Iridium ist des weiteren von vier Sauerstoffatomen der Diketonat-liganden koordiniert, und worin die Reste R⁴, R⁵, R⁶ die unter Formel (II) angegebenen Bedeutungen haben.

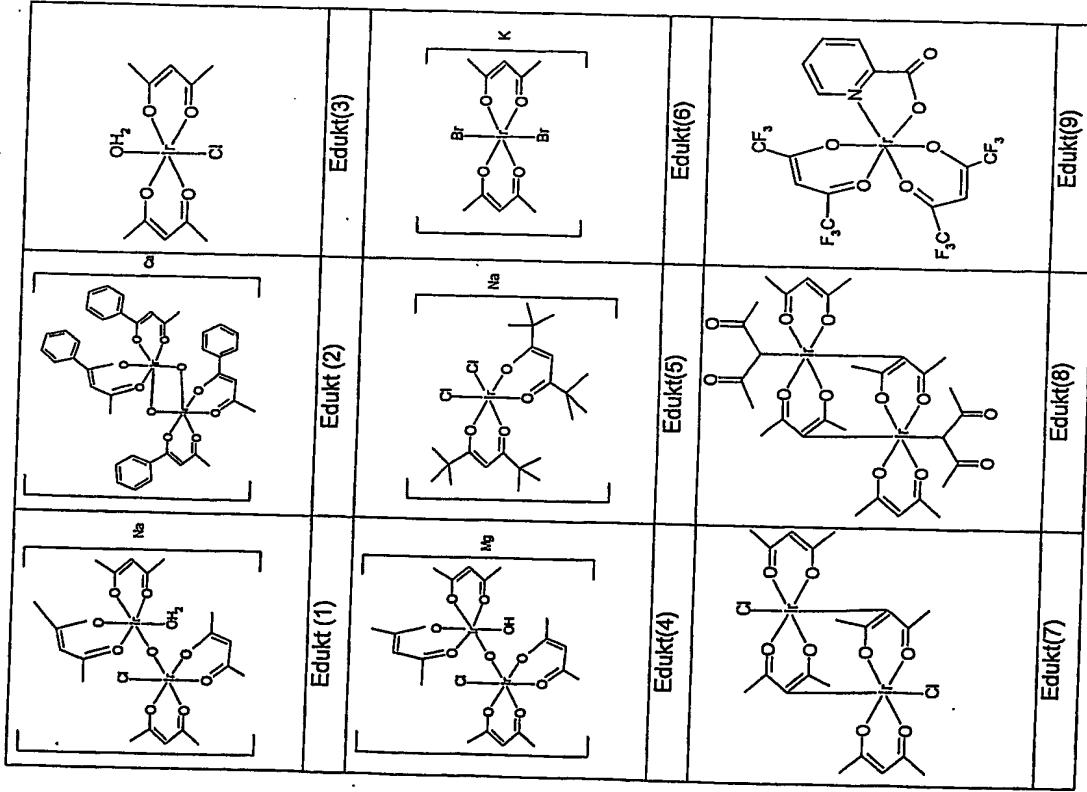
- | | |
|---|--|
| <p>Wobei Q in diesem Iridium(III)-haltigen Edukten gemäß der Formel (X) ein monoanionischer einzähniger Ligand X ist.</p> <p>Besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (V), (VII), (VIII) oder (IX) enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die neutralen zweizähnigen Liganden Z⁰ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Bipyridin, Phenanthrolin, Ethylen diamin, Propylen diamin oder 2-, 3- bzw. 4-Aminopyridin sind.</p> <p>Ebenfalls besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß Formel (VI), (VII), (VIII) oder (IX) enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die monoanionischen zweizähnigen Liganden Z¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Acetylacetonat, Carboxylat wie z.B. Formiat, Acetat, Propionat, Pyruvat, Aminocarboxylat wie z.B. 2-Aminoacetat oder 3-Aminopropionat, 1-Ketoalkoholate wie z.B. Tropolonat, Benzoin, Azid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat oder Isothiocyanat sind.</p> | <p>10 Besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß Formel (VI), (VII), (VIII) oder (IX) enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die neutralen zweizähnigen Liganden Z⁰ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Bipyridin, Phenanthrolin, Ethylen diamin, Propylen diamin oder 2-, 3- bzw. 4-Aminopyridin sind.</p> <p>15 Ebenfalls besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß Formel (VI), (VII), (VIII) oder (IX) enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die monoanionischen zweizähnigen Liganden Z¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Acetylacetonat, Carboxylat wie z.B. Formiat, Acetat, Propionat, Pyruvat, Aminocarboxylat wie z.B. 2-Aminoacetat oder 3-Aminopropionat, 1-Ketoalkoholate wie z.B. Tropolonat, Benzoin, Azid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat oder Isothiocyanat sind.</p> |
|---|--|

- | | |
|---|-----------|
| <p>Ebenfalls bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (VI), (VII), (VIII) oder (IX) enthalten, in denen die dianionischen zweizähnigen Liganden Z²⁻ Oxalat, Maleonat, Phthalat, iso-Phthalat, Terephthalat, Oxid oder Peroxid sind.</p> | <p>25</p> |
|---|-----------|

Mit der hier erläuterten Synthesemethode lassen sich Iridium(III)-Verbindungen gemäß der Formel (I) unter anderem aus den im folgenden dargestellten dargestellten Iridium(III)-haltigen Edukten (1) bis (12) herstellen.

Pyridin, Chinolin, Pyrazin, Pyrimidin, ein Phospholin der Formel $P(R^1)_3$, ein Phosphinoxid der Formel $OP(R^1)_3$, ein Phosphit der Formel $As(R^1)_3$ oder ein Phosphit der Formel $P(OR^1)_3$ ist.

Erfindungsgemäße Iridium(III)-haltige Edukte sind ebenfalls Gemische von mindestens 2 Iridium(III)-haltigen Edukten die Strukturen der Formel (II), (V) bis (XI) enthalten.



erfindungsgemäß Verfahren eröffnet teils erst den Zugang zu Ir(III)-Komplexen gemäß der Formel (I).

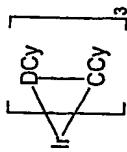
Tabelle 3:

Beispiel	Ligand	Ir Gehalt (gew%)	Ir(III)-haltiges Edukt	Ausbeute	Reinheit
1*	ppy	39,29	Ir(acac) ₃	65,2–67,5%	>98%ig
2*	ppy	39,69	NalIr(acac) ₂ Cl ₂	90,1 – 93,6%	>99,9%ig
3**	piq	39,29	Ir(acac) ₃	40,3 – 42,8%	>99,0%ig
4**	piq	39,69	NalIr(acac) ₂ Cl ₂	87,9 – 91,7%	>99,8%ig
5**	btp	39,29	Ir(acac) ₃	52,3 – 55,4%	>37,4%ig
6**	btp	39,69	NalIr(acac) ₂ Cl ₂	86,9 – 89,7 %	>99,1%ig

* 40h bei 200°C, kürzere Reaktionszeit als in WO 02/060910 beschrieben.
** 40h bei 180°C

*** ppy (2-Phenylpyridin), btp (2-Benzothiophen-2-yl-pyridin-2-etylpyridin), piq (1-Phenylisoquinolin)

Daher sind ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung homoleptische Ir(III) Komplexe der Formel (I),



Formel (I)

worin CyC, CyC, R, R² die oben unter Formel (I) genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch das oben beschriebene Verfahren erhalten wurden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch diese auf die Beispiele einschränken zu wollen. Dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Synthese sollte es hiermit ohne weitere erfindungsreiche

Edukt(10)	Edukt(11)	Edukt(12)

- Erfindungsgemäß Reaktionsmedien sind hochstiedende dipolar-protische Lösungsmittel wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, bzw. auch höhere Diolalkohole, wie z.B. Glycerin, bzw. auch Polyether-alkohole wie Polymethylenglykole, beispielsweise PEG600 und PEG1000, sowie deren veretherte Analoga wie z.B. Triethylenglykoldimethylether oder Poly-(ethylenglykol)-dimethylether, sowie NMP.
- Erfindungsgemäß wird die Umsetzung in einem Temperaturbereich von 100°C bis 250°C durchgeführt.
- Erfindungsgemäß liegt die Konzentration des Iridium(III)-haltigen Edukts im Bereich von 0,05 bis 1,00 molar.
- Das erfundungsgemäß molare Verhältnis des Iridium (III)-haltigen Edukts, Liganden gemäß der Formel (IV) beträgt 1:4 bis 1:20, bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:6 bis 1:15, besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:8 bis 1:12.
- Die bevorzugte Konzentration des Edukts der Formel (IV) liegt im Bereich von 0,50 bis 10,00 molar, besonders bevorzugt im Bereich von 0,80 bis 2,50 molar.
- Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 20 bis 120 h durchgeführt bevorzugt im Bereich von 30 bis 60 h. Eine Unterschreitung der genannten Reaktionszeit kann einen unvollständigen Umsatz des eingesetzten Iridium(III)-haltigen Edukts zur Folge haben, was zu Ausbeuteverlusten und zu Verunreinigung des Produkts mit Iridium(III)-haltigen Edukten oder Zwischenstufen führt.

- Wie in Tabelle 3 anhand der Beispiel (1–6) demonstriert, sind einige der Verbindung gemäß der Formel (I) über ein dem bisherigen Stand der Technik gemäß Verfahren nur in sehr moderaten Ausbeuten und Reinheiten erhältlich. Das

25

Beispiel 2 fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III)
Durchführung analog zu Beispiel 1, wobei Iridium(III)acetylacetonat durch 4.84 g
Na[Ir(acac)₂Cl₂] (Gehalt Ir 39,69%) (10.0 mmol) ersetzt wurde.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9% nach HPLC - betrug 5.90 - 6.13 g
entsprechend 90.1 – 93.6%.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = siehe Beispiel 1

Beispiel 3 fac-Tris[2-(2-isochinolinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III)

0 Zu 100 ml entgastem Ethylenglykol wurden 4.90 g (10.0 mmol) Iridium(III)-acetylacetonat und 20.53 g (100 mmol) 1-Phenylisochinolin gefügt. Die Suspension wurde unter gutem Rühren 40 h unter Rückfluß (180°C Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zu der Reaktionsmischung, die das Produkt fac-Tris[2-(2-isochinolinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) in Form eines roten, feinkristallinen Niederschlags enthielt, unter Rühren eine Mischung aus 240 ml Ethanol und 60 ml wäßriger 1 N Salzsäure gegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt, der rote, feinkristalline Niederschlag wurde drei mal mit 30 ml eines Gemisches aus Ethanol und N Salzsäure (4:1, v:v) und fünf mal mit 30 ml eines Gemisches von Ethanol und Wasser (1:1, v:v) und 5 mal mit 30ml Ethanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80°C und 2 h 200°C getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0% nach HPLC - betrug 3.24 – 3.45 g entsprechend 40.3 – 42.8 %.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.96 (m, 3 H), 8.19 (m, 3 H), 7.73 (m, 3 H), 7.63 (m, 6 H), 7.15 (d, 3 H), 7.10 (d, 3 H), 6.97 (m, 6 H), 6.86 (m, 3 H).

Beispiel 4 fac-Tris[2-(1-isochinolinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III)

Durchführung analog zu Beispiel 3, wobei Iridium(III)acetylacetonat durch 4.84 g Na[Ir(acac)₂Cl₂] (Gehalt Ir 39,69%) (10.0 mmol) ersetzt wurde.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99,8% nach HPLC - betrug 7.08 – 7.38 g entsprechend 87.9 – 91.7 %.

¹H NMR (DMSO): [ppm] = siehe Beispiel 3.

Tätigkeit möglicherweise an weiteren Systemen – wie oben beschrieben – die erfundene Systeme durchzuführen.

1. Synthese von tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen:

5 Die nachfolgenden Synthesen wurden bis zur Aufarbeitung unter einer trockenen Rein-Stickstoffatmosphäre oder -Argonatmosphäre unter Verwendung sorgfältig getrockneter Lösungsmittel durchgeführt. Die verwendeten Edukte wurden bei ALDRICH [Ethylenglykol], [ABCRI] Na[Ir(acac)₂Cl₂], Iridium(III)acetylacetonat [Heraus].

10 Die Liganden 1-Phenylisochinolin, 2-Phenylipyridin, 2-Benzothiophen-2-yl-pyridin wurden nach literaturbekannten Methoden durch Suzuki-Kupplung aus den entsprechenden Boronsäure und 2-Brompyridin bzw. 1-Chlorisochinolin hergestellt.

Beispiel 1:

fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III)
Vergleichsbeispiel nach: P. Stössel, et al., WO 02/060910

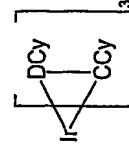
Zu 100 ml entgastem Ethylenglykol wurden 4.90 g (10.0 mmol) Iridium(III)-acetylacetonat und 15.52 g (100 mmol) 2-Phenylipyridin gefügt. Die Suspension wurde unter gutem Rühren 40 h unter Rückfluß (200°-210°C Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zu der Reaktionsmischung, die das Produkt fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) in Form eines gelben, feinkristallinen Niederschlags enthielt, unter Röhren eine Mischung aus 240 ml Ethanol und 60 ml wäßriger 1 N Salzsäure gegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt, der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde drei mal mit 30 ml eines Gemisches aus Ethanol und N Salzsäure (4:1, v:v) und fünf mal mit 30 ml eines Gemisches von Ethanol und Wasser (1:1, v:v) und 5 mal mit 30ml Ethanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80°C und 2 h 200°C getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 98% nach NMR - betrug 4.27-4.42 g entsprechend 65.2 – 67.5 %.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.84 (m, 3 H), 7.58 (m, 6 H), 7.48 (m, 3 H), 6.82 (m, 6 H), 6.69 (m, 6 H).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung homoleptischer Ir(III) Komplex der Formel (I),



Formel (I)

worin
CyD

ist eine zyklische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält über welches die zyklische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiedenum ein oder mehrere Substituenten R tragen kann. Die Gruppen CyD und CyC sind über eine kovalente Bindung mit einander verbunden.

CyC

ist eine zyklische Gruppe die ein Kohlenstoffatom enthält über welches die zyklischen Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen kann; ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²-, CO-C-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

3

Beispiel 5 [2-(2-pyridinyl- κ N) benzol[b]thien-3-y- κ C₄Irodium(III)]

Zu 100 ml einem Ethylenglykol wurden 4.90 g (10.0 mmol) Irodium(III)-acetylacetonat und 21.13 g (100 mmol) 2-Benzothien-2-ylpyridin gefügt. Die Suspension wurde unter gutem Rühren 40 h unter Rückfluß (180°C Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zu der Reaktionsmischung, die das Produkt fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N) benzol[b]thien-3-y- κ C₄]Irodium(III) in Form eines rotbrauen, feinkristallinen Niederschlags enthielt, unter Rühren eine Mischung aus 240 ml Ethanol und 60 ml wäßriger 1 N Salzsäure gegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt, der rotbraune, feinkristalline Niederschlag wurde drei mal mit 30 ml eines Gemisches aus Ethanol und wäßriger 1 N Salzsäure (4:1, v:v) und fünf 30 ml eines Gemisch von Ethanol und Wasser (1:1, v:v) und 5 mal mit 30ml Ethanol getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 37.4% nach HPLC - betrug 4.30 – 4.56 g entsprechend 52.2 – 55.4 %.

Beispiel 6 fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N) benzol[b]thien-3-y- κ C₄]Irodium(III)

Durchführung analog zu Beispiel 3, wobei Irodium(III)acetylacetonat durch 4.84g Na[Ir(acac)₂Cl] (Gehalt Ir 39,69%) (10.0 mmol) ersetzt wurde.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.1% nach HPLC - betrug 7.15 – 7.38 g entsprechend 86.9 – 89.7 %.

¹H NMR (CD₂Cl₂): [ppm] = 7.73 (m, 3 H), 7.53 (m, 6 H), 7.35 (m, 3 H), 7.05 (m, 3 H), 6.76 (m, 3 H), 6.63 (m, 3H), 6.56 (m, 3H).

25

mit einer Verbindung der Formel (IV)

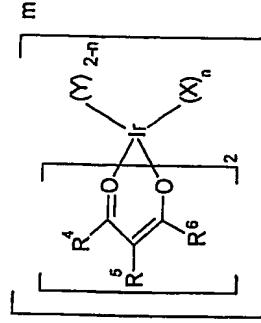


Formel(IV)

5

worin die Reste CyD und CyC die unter Formel (I) genannten Bedeutungen haben.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Struktur gemäß der Formeln (V) enthält.



Formel (V)

wobei die Symbole R^4 , R^5 , R^6 die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben,

X ein monovalentes Anion ist,

Y ein neutraler einzähniger Ligand ist,

n 0;1,2;

m 1-, 0, 1+.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Struktur gemäß der Formel (VI) enthält,

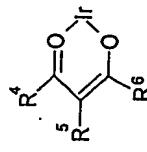


Formel(VI)

wobei die Reste CyC und CyD in Formel (III) die unter Formel (I) genannte Bedeutungen haben,

25

gekennzeichnet durch den Einsatz eines Iridium(III)-haltigen Eduktes, das mindestens eine Diketonat-Struktureinheit der Formel II enthält,



Formel (II)

5

worin

- R⁴ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²-, -CO-O-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen, oder ein Alkoholat OR¹,
- R⁵, R⁶ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²-, -CO-O-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen, oder ein Alkoholat OR¹,

10

- wobei die Symbole R⁴, R⁵, R⁶ die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben,

Kohlenstoffatomen,

ausgenommen homoleptische Diketonat-Komplexe der Formel (II) und Verbindungen der Formel (II) die zwei Liganden der Formel (III) enthalten;

- 15

15

- wobei die Symbole R⁴, R⁵, R⁶ die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben,

X ein monovalentes Anion ist,

Y ein neutraler einzähniger Ligand ist,

n 0;1,2;

m 1-, 0, 1+.

- 20

- wobei die Symbole R⁴, R⁵, R⁶ die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben,

Kohlenstoffatomen,

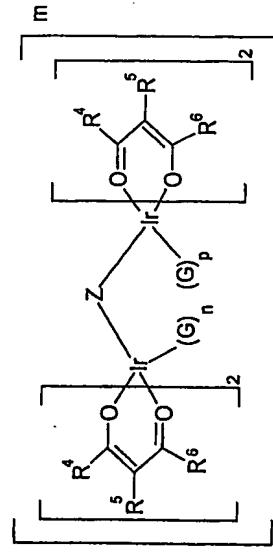
ausgenommen homoleptische Diketonat-Komplexe der Formel (II) und Verbindungen der Formel (II) die zwei Liganden der Formel (III) enthalten;

- 25

- wobei die Symbole R⁴, R⁵, R⁶ die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben,

- G gleich oder verschieden bei jedem Auftreten entweder
monovalentes Anion X oder ein neutraler einzähniger Ligand Y ist,
 n, p 0,1,
 o 0 bis 100000,
 s (o+2)+ bis (o+2)-.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-
haltige Edukt eine Struktur gemäß der Formel (VII) enthält,

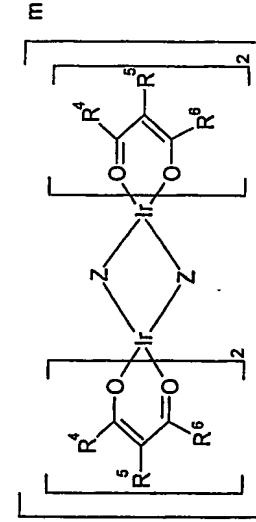


Formel (VII)

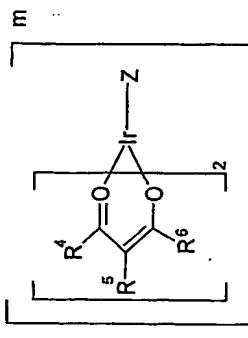
- 10 wobei die Symbole und Indizes R⁵, R⁶, G, Z, n und p die Bedeutungen wie in
Anspruch 1,3 und 4 haben, und worin

m 2+1+, 0, 1-, 2- ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-
haltige Edukt eine Struktur der Formel (IX) enthält,



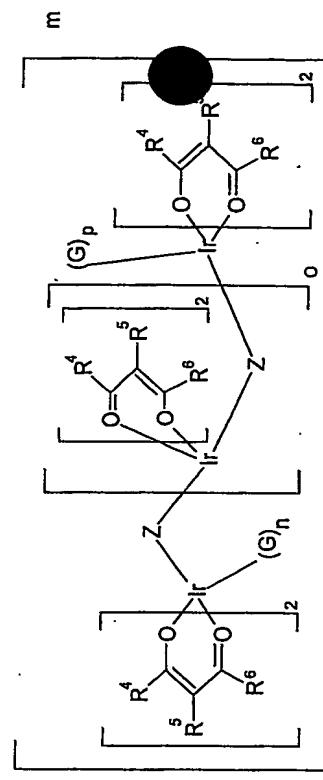
Formel (IX)



Formel (VI)

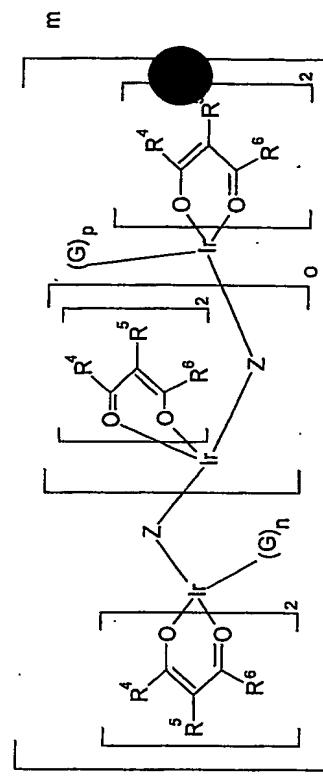
- Wobei R⁴, R⁵, R⁶ die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben, und wobei
 Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,
 Z⁰ ein neutraler zweizähniger Ligand,
 Z¹ ein monoanionischer zweizähniger Ligand,
 oder Z² ein dianionischer zweizähniger Ligand ist,
 m 1+, 0, 1-.

- 10 4. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-
haltige Edukt eine Struktur gemäß der Formel (VII) enthält,



Formel (VII)

wobei R⁴, R⁵, R⁶ und Z die Bedeutungen wie in Anspruch 1 und Anspruch 3 haben,



15

(VII), und/ oder (VIII) enthält und wobei Symbole und Indizes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, Z, m, n, o und p die in Anspruch 1, 3 und 4 angegebenen Bedeutungen haben und Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein neutraler einzähniger Ligand wie H₂O, H₂S, ein Dialkylsulfid der Formel (R¹)₂S, ein Dialkylsulfoxid (R¹)₂SO, NH₃, ein Amin der Formel N(R¹)₃, Pyridin, Chinolin, CO, ein Phosphin der Formel P(R¹)₃, ein Phosphinoxid der Formel OP(R¹)₃, ein Arsins der Formel As(R¹)₃ oder ein Phosphit der Formel P(O¹R¹)₃ ist.

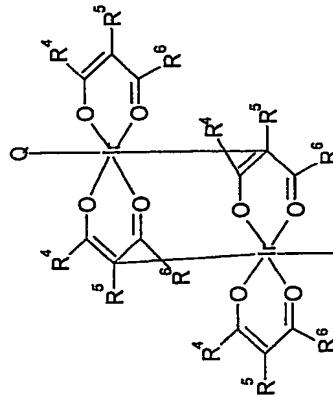
- 0 10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3, 4, 5 und 6 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel $(VI), (VII), (VIII)$ und/oder (IX) enthält und wobei Symbole und Indizes $R^1, R^2, R^4, R^5, R^6, X, Y, m, n, o$ und p die in Anspruch 1, 3 und 5 angegebenen Bedeutungen haben und Z^0 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein neutraler zweizähniger Ligand wie Bipyridin, Phenanthrolin, Ethylen diamin, Propylen diamin oder 2-, 3- bzw. 4-Aminopyridin ist.

1 11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3, 4, 5 und 6 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel $(VI), (VII), (VIII)$ und/oder (IX) enthält und wobei Symbole und Indizes $R^1, R^2, R^4, R^5, R^6, X, Y, m, n, o$ und p die in Anspruch 1, 3 und 5 angegebenen Bedeutungen haben und Z^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monoanionischer zweizähniger Ligand Diketonat wie z.B. Acetylacetonat, Carboxylat wie z.B. Formiat, Acetat, Propionat, Picolinat, Aminocarboxylat wie z.B. 2-Aminoacetat oder 3-Aminopropionat, 1-Ketoalkoholate wie z.B. Tropolonat, Azid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat oder Isothiocyanat ist.

2 12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3, 4, 5 und 6 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel $(VI), (VII), (VIII)$ und/oder (IX) enthält und wobei Symbole und Indizes $R^1, R^2, R^4, R^5, R^6, X, Y, m, n, o$ und p die in Anspruch 1, 3 und 5 angegebene Bedeutung haben und Z^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monoanionischer zweizähniger Ligand oder ein monoanionischer einzähniger Ligand wie Acetylacetonat, Acetat ist.

wobei die $S_1, S_2, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$ und Z die Bedeutungen wie in Anspruch 1 und 3 haben und m

- 5 7. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-
haltige Edukt eine Struktur gemäß der Formel (X) enthält

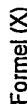


11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3, 4, 5 und 6 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(II)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel (VI), (VII), (VIII) und/ oder (IX) enthält und wobei Symbole und Indizes R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶, X, Y, m, n, o und p die in Anspruch 1, 3 und 5 angegebenen Bedeutungen haben und Z¹ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monoanionischer zweizähniger Ligand Diketonat wie z.B. Acetylacetonat, Carboxylat wie z.B. Formiat, Acetat, Propionat, Picolinat, Aminocarboxylat wie z.B. 2-Aminoacetat oder 3-Aminopropionat, 1-Ketoalkoholate wie z.B. Tropolonat, Azid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat oder Isothiocyanat ist.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3, 4, 5 und 6 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel $(VI), (VII), (VIII)$ und/ oder (IX) enthält und wobei Symbole und Indizes $R^1, R^2, R^4, R^5, R^6, X, Y, m, n$ o und p die in Anspruch 1, 3 und 5 angegebene Bedeutung haben und Z^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monoanionischer zweizähniger Ligand oder ein monoanionischer einzähniger Ligand wie Acetylacetonat, Acetat ist.

wobei die $S_1, S_2, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$ und Z die Bedeutungen wie in Anspruch 1 und 3 haben und m

- 5 7. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-
haltige Edukt eine Struktur gemäß der Formel (X) enthält



Wobei die Symbole R^1, R^2, R^4, R^5, R^6 die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben und wobei
gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monovalentes Anion X ist

- 15 8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2, 4 und 5 definiert, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel (V),
gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel (V),
(VII) und/oder (IX) enthält und wobei Symbole und Indizes R⁴, R⁵, R⁸, Y, Z,
m, n, o und p die in Anspruch 1, 3 und 4 angegebenen Bedeutungen haben und X
bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monovalentes Anion wie OH⁻, Cl⁻,
Br⁻, F⁻, SCN⁻, CN⁻, SH⁻, SeH⁻, Alkoholat, Nitrat, Carboxylat der Formel R¹COO⁻,
Cyclopentadienid (C₅H₅) oder Hydrid (H⁻) ist.

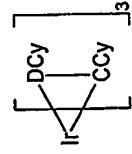
20

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2, 4 und 5 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel V,

wobei R^1, R^2, R^4, R^5, R^6 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Cl^- , Br^- , I^- Anion ist und E ein Alkaliaktion, Ammonium- oder Phosphoniumion ist.

17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Iridium(III)-haltiges Edukt ein Gemisch von mindestens 2 Iridium(II)-haltigen Edukten der Formel (II), (V) bis (XI) enthält.

18. Homoleptische Ir(III) Komplexe der Formel (I),



Formel (I)

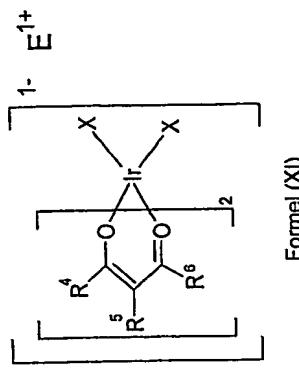
worin

CyD ist eine zyklische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält über welches die zyklische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen kann. Die Gruppen CyD und CyC sind über eine kovalente Bindung mit einander verbunden.

R ist eine zyklische Gruppe die ein Kohlenstoff enthält über welches die zyklischen Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen kann.
sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl-, oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²-, CO-O-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3, 4, 5 und 6 dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) enthält und wobei Symbole und Indizes R^1, R^2, R^4, R^5 , R^6, X, Y, m, n, o und p die in Anspruch 1, 3 und 5 angegebenen Bedeutungen haben und Z² bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein dianionischer zweizähniger Ligand wie Oxalat, Maleonat, Phthalat, iso-Phthalat, Terephthalat, Oxid oder Peroxid ist.
14. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt ein Verbindung gemäß der Formel (X) enthält, wobei R^1, R^2, R^4, R^5, R^6 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und Q Cl, Br, I oder ein Diketonat ist.
15. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung gemäß der Formel (Y) enthält, wobei R^1, R^2, R^4, R^5, R^6 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Cl^- , Br^- , I^- Anion ist.

16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2 und/oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel (V) enthält,
- Formel (XI)



Formel (XI)

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von hochreinen, tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen und derartig reine metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d⁸-Metalle - die in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als fargebende Komponenten finden können.

03

e, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

6 R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 erhalten wurden.